

(24)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184749

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl.

G23C 16/18  
G23C 16/40  
H01L 21/285

(21)Application number : 04-355212

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1992

(72)Inventor : AKASE SHINICHIRO

TAZAKI YUZO

ISHIAI JUNICHI

YAMADA SHINYA

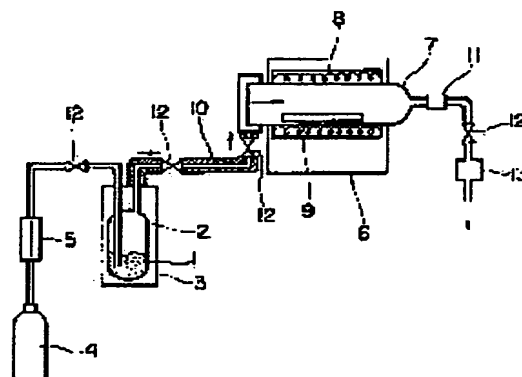
SAKAMOTO RYO

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM USING ORGANOMETALLIC COMPLEX

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a method for easily producing a uniform thin film having excellent electrical characteristics with good reproducibility by using organometallic complexes.

**CONSTITUTION:** A material container 2 (made of SUS 316 and kept at 100°C) is filled with 1g of copper t-butoxycarbonyl 1 as the raw material in a thermostatic bath 3. A carrier inert gas 4 (gaseous argon) is introduced into the container through a flowmeter 5 at a flow rate of 100ml/min, and the copper t-butoxycarbonyl 1 is entrained by the gas 4 and sublimated. The mixture is introduced into a quartz reaction tube 7 (kept at 500°C by a heater 8) provided in a pyrolytic furnace 6 and contg. a substrate 9, and a thin copper film is formed on the substrate 9.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-18474

(43)公開日 平成6年(1994)7月

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 23 C 16/18		7325-4K
16/40		7325-4K
H 01 L 21/285	C	7376-4M

F I

技術表示

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4)

(21)出願番号 特願平4-355212

(22)出願日 平成4年(1992)12月17日

(71)出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72)発明者 赤瀬 真一郎

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

和鉱業株式会社内

(72)発明者 田▲崎▼ 雄三

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

和鉱業株式会社内

(72)発明者 石合 淳一

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

和鉱業株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸岡 政彦

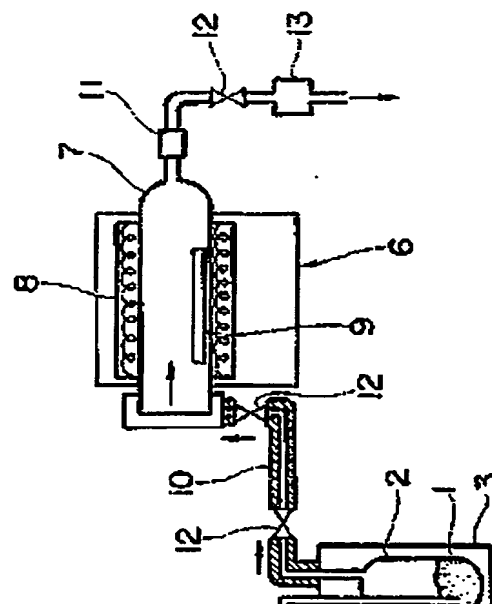
最終頁に:

(54)【発明の名称】 有機金属錯体を用いる薄膜の製造法

(57)【要約】

【目的】 優れた電気的特性を有し、かつ再現性の良い均一な薄膜を容易に成膜することができる有機金属錯体を用いる薄膜の製造方法の提供。

【構成】 まず、恒温槽3内にあって、ターシャリーブトキシカルボニル銅1が1gが充填された原料容器2 (SUS316製、100℃の恒温に保持)に、不活性キャリアガス4 (アルゴンガス)を、フローメーター5を経て流量を100ml/minに調節して導入し、このガス4に上記ターシャリーブトキシカルボニル銅1を同伴および昇華させる。次いで、このガスを、熱分解炉6内に設けられ内部に基板9を載置した石英反応管7 (ヒーター8によって500℃に加熱保持されている)に導入させ、基板9上への銅薄膜の成膜を行う(1時間)。



(2)

特開平6-1841

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法による薄膜の製造方法であって、ターシャリーブトキシカルボニル銅を原料化合物として用いることを特徴とする有機金属錯体を用いる薄膜の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気相成長法によって薄膜を製造する方法に関し、さらに詳しくは、LSI用薄膜配線材料や超電導材料として有用な銅薄膜または酸化銅薄膜を製造することができるターシャリーブトキシカルボニル銅を用いる薄膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、単結晶や多結晶を用いて銅薄膜または酸化銅薄膜を形成する方法としては、ドライプロセスが多用されているのが現状である。

【0003】上記ドライプロセスには、真空蒸着法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法等の物理的成膜法と、化学的気相蒸着法（CVD法）等の化学的成膜法とがあり、中でもCVD法は、成膜速度の制御が容易である上、成膜を高真空下で行う必要がなく、しかも高速成膜が可能であることなどから量産向きである。

【0004】このようなCVD法においては、有機金属錯体の蒸気を分解させて金属薄膜を形成する場合、熱CVD法、光CVD法またはプラズマCVD法などが採用され、原料化合物の一種として有機金属錯体を使用されており、その有機部分（配位子）としてはアセチルアセトン、ジピバロイルメタン、ヘキサフルオロアセチルアセトンまたはジイソブチルメチンなどが知られている。

【0005】しかしながら、前記配位子からなる有機銅錯体を用いて、気相成長法（熱CVD法など）によって薄膜の製造を行おうと、満足な薄膜形成速度を得ることができず、量産化ベースの薄膜を形成することができないという問題点があった。また、上記有機金属錯体の配位子によってもその成膜は異なり、例えば配位子がアセチルアセトンの場合には、満足な薄膜形成が得られる前に分解してしまい、ジピバロイルメタンの場合には、低昇華性であるため、成膜制御のコントロールが難しく均一な薄膜を再現性良く成膜することが極めて困難であるという問題点があった。

【0006】一方、上記低昇華性の改善を図るため、有機部分（配位子）の水素をヘキサフルオロアセトンのような弗化物で置換した有機金属錯体を原料化合物として用いた薄膜の製造方法が開発されているが、有機部分（配位子）の水素を弗化物で置換した有機金属錯体を用

技術の問題点を解決し、優れた電気的特性を有し再現性の良い均一な薄膜を容易に高速成膜するとき有機金属錯体を用いる薄膜の製造方法を提供とを目的する。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上を解決するために鋭意研究した結果、ターシャリーブトキシカルボニル銅が50℃でも相当な蒸気圧を示すに、蒸発温度（昇華温度）と分解温度が明確に異なるという特質を有し、不活性ガスに同伴される量の量が多いことを見出し、本発明を提供することとした。

【0009】すなわち、本発明は、気相成長法に膜の製造方法であって、ターシャリーブトキシカル銅を原料化合物として用いることを特徴とする薄膜を用いる薄膜の製造法を提供するものである。

## 【0010】

【作用】本発明の有機金属錯体を用いる薄膜の製について、熱CVD法を利用した場合を例にあげ、用いて以下に説明する。なお、図1は熱CVD法を模式的に示した図である。

【0011】まず、恒温槽3内にあって、合成しシャリーブトキシカルボニル銅1が充填された原料2（50～100℃の恒温に保持）に、不活性キャリアス4をフローメーター5を経て流量を5～500mlに調節して導入し、このガス4にターシャリーブカルボニル銅1を同伴および昇華させ、熱分解炉7に導入させる。上記熱分解炉は、ヒーター8によって所定の温度（250～750℃）加熱保持されており、その内部には基板9が載置している。

【0012】上記のようにして石英反応管7に導いたターシャリーブトキシカルボニル銅同伴ガスは9上において有機金属錯体を熱分解し、銅薄膜をせる。なお、上記原料容器2から熱分解炉6までは、凝縮を防ぐために保温層10または加熱保温より50～150℃に保温維持されている。また、図は冷却トラップ、12はバルブ、13はロータリブであり、矢印は昇華したターシャリーブトキシカル銅が移送される方向あるいは分解ガスの排出を示している。

【0013】本発明法において原料化合物としてれるターシャリーブトキシカルボニル銅は、優れた性質および高い昇華性を有し、しかも昇華温度と分解温度とがかなり離れているため、不活性ガスに同伴される量が従来品よりも多い。そのため、不純物混入

(3)

特開平6-1841

3

置換部分を有していないため、電気的特性が劣化することはない。

【0015】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし本発明の範囲は、以下の実施例により制限されるものではない。

【0016】

【実施例】本発明法の一実施例として、熱CVD法による薄膜の製造方法を以下に示す。なお、図1は熱CVD法の概略を模式的に示した図である。

【0017】まず、恒温槽3内にあって、ターシャリーブトキシカルボニル銅1が1g充填された原料容器2 (SUS316製、70°Cの恒温に保持) に、不活性キャリアガス4 (アルゴンガス) を、フローメーター5を経て流量を 100ml/min に調節して導入し、このガス4に上記ターシャリーブトキシカルボニル銅1を同伴および昇華させた。次いで、このガスを、熱分解炉6内に設けられ内部にシリコン基板9を載置した石英反応管7 (ヒーター8によって 500°Cに加熱保持されている) に導入させ、基板9上への銅薄膜の成膜を行った (図1)。

【0018】なお、反応容器内の圧力は20torrに保持した。また、原料容器2から熱分解炉6までの配管は、凝縮を防ぐために保温層10または加熱保温手段により 150°Cに保温維持されている。さらに、図中11は冷却トラップ、12はバルブ、13はロータリーポンプであり、矢印は昇華した有機金属錯体が移送される方向あるいは分解ガスの排出方向を示している。

【0019】上記のようにして1時間成膜を行い、基板9上に厚さ2500オングストロームの再現性の良い均一な銅薄膜を得た。

【0020】

\* 30

4

\*【比較例】ターシャリーブトキシカルボニル銅にて、従来より用いられてきたジビパロイルメタナを用いたこと以外は実施例と同様にして薄膜の成ったところ、基板9上には厚さ 200オングストローム薄膜しか得られなかった。

【0021】

【発明の効果】本発明法において原料化合物としらるるターシャリーブトキシカルボニル銅は、蒸高い上に昇華温度と分解温度とが明らかに離れて、気相成長法によって速い成膜速度で、均質性に優れた銅薄膜を得ることができる。また、本によると、成膜中に化合物が生成してしまうことため、薄膜の電気的特性劣化がない。

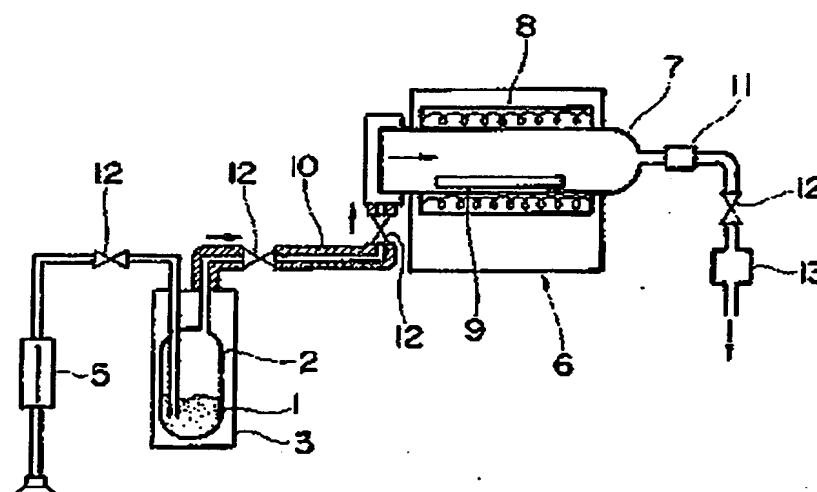
【図面の簡単な説明】

【図1】熱CVD法の概略を模式的に示す図であ

【符号の説明】

- 1.....ターシャリーブトキシカルボニル銅
- 2.....原料容器
- 3.....恒温槽
- 4.....不活性キャリアガス
- 5.....フローメーター
- 6.....熱分解炉
- 7.....石英反応管
- 8.....ヒーター
- 9.....基板
- 10.....保温層
- 11.....冷却トラップ
- 12.....バルブ
- 13.....ロータリーポンプ

【図1】



(4)

特開平 6 - 1 8 4 1

フロントページの続き

(72)発明者 山田 鎮也  
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同  
和鉱業株式会社内

(72)発明者 坂本 駿  
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2  
和鉱業株式会社内